

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

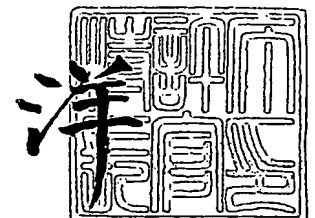
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 0 6 4 8 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 6 4 8 4]

出 願 人
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

2 0 0 5 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 M0314
【提出日】 平成15年12月 4日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 4/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 安田 清隆
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 総合研
 究所内
 【氏名】 松島 智善
【特許出願人】
 【識別番号】 000006183
 【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 羽鳥 修
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013398
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9716025

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

電解液と接し且つ導電性を有する表裏一對の面を含み、前記面間に活物質の粒子を含む活物質層を備え、集電用の厚膜導電体を有していないことを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 2】

前記面において開孔し且つ前記活物質層と通じており、電解液の浸透が可能な多数の微細空隙を有している請求項 1 記載の電極。

【請求項 3】

前記面をそれぞれ含む一對の集電用表面層を備え、前記微細空隙が該表面層の厚さ方向に延びており、また該表面層間に前記活物質層が位置している請求項 2 記載の電極。

【請求項 4】

前記集電用表面層を構成する材料が前記活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層が電氣的に導通しており、電極全体が一体として集電機能を有している請求項 3 記載の電極。

【請求項 5】

前記集電用表面層はその厚みが $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ である請求項 3 又は 4 記載の電極。

【請求項 6】

前記活物質の粒子が水素吸蔵合金の粒子からなる請求項 1 ～ 5 の何れかに記載の電極。

【請求項 7】

前記活物質層が、前記活物質の粒子を含む導電性スラリーを塗布して形成されている請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の電極。

【請求項 8】

前記集電用表面層が、電解めっきによって形成されている請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の電極。

【請求項 9】

全体の厚みが $1 \sim 500 \mu\text{m}$ である請求項 1 ～ 8 の何れかに記載の電極。

【請求項 10】

一面に剥離層を有するキャリア箔の該剥離層上に、活物質の粒子を含む導電性スラリーを直接塗布して活物質層を形成し、

該活物質層が形成された該キャリア箔を、金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行い、該活物質層を含む電極を形成し、

然る後、該剥離層の部分において該電極を該キャリア箔から剥離分離することを特徴とする二次電池用電極の製造方法。

【請求項 11】

電解液と接し且つ導電性を有する表裏一對の面を含み、前記面間に活物質の粒子を含む活物質層を備え、厚さ方向の中央部に導電性箔を有している二次電池用電極であって、

前記活物質層が前記導電性箔の各面にそれぞれ形成されていることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項 12】

全体の厚みが $1 \sim 600 \mu\text{m}$ である請求項 11 記載の二次電池用電極。

【請求項 13】

請求項 1 又は 11 記載の電極を正極又は負極として備えることを特徴とする二次電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】二次電池用電極及びその製造方法並びに二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は二次電池用電極に関し、更に詳しくは集電性や出力が高く、エネルギー密度の高い電池を得ることができる電極に関する。また活物質の脱落が防止されサイクル寿命が向上した二次電池を得ることができる電極に関する。更に本発明は、該電極の製造方法及び該電極を用いた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池用の電極としては、従来金属箔等からなる集電体の片面又は両面に、水素吸蔵合金等からなる活物質の粒子を含むペーストを塗布したもの（以下、集電体使用型電極という）が用いられている。また金属発泡体の細孔内に活物質の粒子を充填・加圧し、真空中でホットプレスしたり焼結したもの（特許文献1参照）や、金属発泡体の細孔内に活物質の粒子を充填し、全体をニッケルとクロムの合金やニッケルと亜鉛の合金でめっきしたもの（以下、発泡体使用型電極という）も知られている（特許文献2及び3参照）。

【0003】

【特許文献1】特開昭62-20244号公報

【特許文献2】特開平6-140034号公報

【特許文献3】特開平6-231760号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

集電体使用型電極は高出力が期待できるものの、集電体が10～100 μ mといった比較的厚いものなので、電極全体に占める活物質の割合が低くそれに起因してエネルギー密度を高めることが容易でない。出力を高めるために活物質を小粒径化してその比表面積を高めた場合には、その酸化ないし腐食が起こりやすくなるという問題がある。また、活物質が電極反応によって膨張及び／又は収縮することに起因して脱落しやすく、サイクル寿命を長くすることが容易でない。一方、発泡体使用型電極は高エネルギー密度が期待できるものの、出力を高めることが容易でない。また発泡体使用型電極はその厚さが1mm程度と厚いので、電極のフレキシビリティや電池の小型化の点で問題がある。その上、活物質粒子と集電体との接触を十分に高めることが容易でなく、電氣的に孤立した活物質が存在しやすくなり、電子伝導性を高めることが容易でない。

【0005】

従って本発明は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る二次電池用電極及びその製造方法並びに二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、電解液と接し且つ導電性を有する表裏一對の面を含み、前記面間に活物質の粒子を含む活物質層を備え、集電用の厚膜導電体を有していないことを特徴とする二次電池用電極を提供することにより前記目的を達成したものである。

【0007】

また本発明は、一面に剥離層を有するキャリア箔の該剥離層上に、活物質の粒子を含む導電性スラリーを直接塗布して活物質層を形成し、

該活物質層が形成された該キャリア箔を、金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行い、該活物質層を含む電極を形成し、

然る後、該剥離層の部分において該電極を該キャリア箔から剥離分離することを特徴とする二次電池用電極の製造方法を提供するものである。

【0008】

また本発明は、電解液と接し且つ導電性を有する表裏一對の面を含み、前記面間に活物

質の粒子を含む活物質層を備え、厚さ方向の中央部に導電性箔を有している二次電池用電極であって、

前記活物質層が導電性箔の各面にそれぞれ形成されていることを特徴とする二次電池用電極を提供するものである。

【0009】

更に本発明は、前記電極を正極又は負極として備えることを特徴とする二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の電極では、活物質が電極の表面に露出しておらず電極の内部に包埋されているので、電気的に孤立した活物質が存在することが効果的に防止され、十分な集電性を得ることができ、出力が向上する。また充放電を繰り返しても、活物質の脱落が防止され、しかも活物質の集電性も確保される。更に、充放電を繰り返しても劣化率が低くサイクル寿命が大幅に長くなり、充放電効率も高くなる。活物質が電極の内部に包埋されていることで、活物質の酸化ないし腐食が抑制されるので、小粒径の活物質を使用できるという利点もある。小粒径の活物質は、その比表面積を増大させ、出力の向上に寄与する。更に、電極の表面に集電用表面層を備えている場合には電極の強度が高まる。その上、集電体使用型電極と異なり集電体を用いないので、電極全体に占める活物質の割合を高くすることができる。その結果、集電体使用型電極電極を用いた二次電池に比較して、単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度を高くすることができる。集電体を用いないことは、発泡体使用型電極と比較して、電極のフレキシビリティが向上するという利点にもなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明の電極をその好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図1には、本発明の電極の一実施形態の要部を拡大した模式図が示されている。なお図1においては、電極の一方の面側のみが示されており他方の面側は示されていないが、他方の面側の構造もほぼ同様となっている。

【0012】

本実施形態の電極10は、電解液と接する表裏一對の面である第1の面1及び第2の面(図示せず)を有している。電極10は、両面間に活物質の粒子2を含む活物質層3を備えている。活物質層3は、該層3の各面にそれぞれ形成された一對の集電用表面層(一方の集電用表面層は図示せず)4によって連続的に被覆されている。各表面層4は、第1の面1及び第2の面をそれぞれ含んでいる。また図1から明らかなように電極10は、従来の電極に用いられてきた集電体と呼ばれる集電用の厚膜導電体(例えば金属箔)を有していない。

【0013】

集電用表面層4は、本実施形態の電極10における集電機能を担っている。また表面層4は、活物質層3に含まれる活物質が電極反応によって膨張及び/又は収縮することに起因して脱落することを防止するためにも用いられている。表面層4は、二次電池の集電体となり得る金属から構成されている。かかる金属としては、電極反応に不活性ないし低活性なものが用いられ、電池の種類や活物質の種類に応じて適宜適切なものが選択される。そのような選択は当業者の技術常識の範囲であり、ここで特に説明するまでもない。例を挙げればCu、Ni、Fe、Co又はこれらの合金等が挙げられる。耐食性を向上させるために、Crを添加してもよい。2つの表面層は、その構成材料が同じであってもよく、或いは異なってもよい。

【0014】

各表面層4は、従来の電極に用いられている集電用の厚膜導電体よりもその厚みが薄いものである。具体的には0.3~20 μ m程度、特に0.3~10 μ m程度、とりわけ0.5~5 μ m程度の薄層であることが好ましい。これによって、必要最小限の厚みで活物

質層3をほぼ万遍なく連続的に被覆することができる。その結果、活物質の粒子2の脱落を防止することができる。またこの程度の薄層とすること、及び集電用の厚膜導電体を有していないことで、電極全体に占める活物質の割合が相対的に高くなり、単位体積当たり及び単位重量当たりのエネルギー密度を高めることができる。従来の電極では、電極全体に占める集電用の厚膜導電体の割合が高かったので、エネルギー密度を高めることに限界があった。前記範囲の薄い表面層4は、後述するように電解めっきによって形成されることが好ましい。なお2つの表面層4はその厚みが同じでもよく、或いは異なってもよい。

【0015】

先に述べた通り、2つの表面層4は第1の面1及び第2の面をそれぞれ含んでいる。本実施形態の電極10が電池に組み込まれた場合、第1の面1及び第2の面は電解液と接する面となり電極反応に関与する。これとは対照的に、従来の電極における集電用の厚膜導電体は、その両面に活物質層が形成されている場合には電解液と接することはなく電極反応に関与せず、また片面に活物質層が形成されている場合であっても一方の面しか電解液と接しない。つまり本実施形態の電極10には、従来の電極で用いられていた集電用の厚膜導電体が存在せず、電極の最外面に位置する層、即ち表面層4が電極反応に関与すると共に集電機能と活物質の脱落を防止する機能とを兼ねている。

【0016】

第1の面1及び第2の面をそれぞれ含む各表面層4は何れも集電機能を有しているので、本実施形態の電極10を電池に組み込んだ場合には、何れの表面層4にも電流取り出し用のリード線を接続することができるという利点がある。

【0017】

図1に示すように電極10は、第1の面1及び第2の面において開孔し且つ活物質層3と通ずる多数の微細空隙5を有している。微細空隙5は各集電用表面層4の厚さ方向へ延びるように該表面層4中に存在している。微細空隙5が形成されていることで、電解液が活物質層3へ十分に浸透することができ、活物質の粒子2との反応が十分に起こる。微細空隙5は、表面層4を断面観察した場合にその幅が約0.1 μm から約10 μm 程度の微細なものである。微細であるものの、微細空隙5は電解液の浸透が可能な程度の幅を有している。微細空隙5は、好ましくは表面層4を電解めっきで形成する際に同時に形成される。

【0018】

第1の面1及び第2の面を電子顕微鏡観察により平面視したとき、少なくとも一方の面における微細空隙5の平均開孔面積は、好ましくは0.1~100 μm^2 程度であり、更に好ましくは1~10 μm^2 程度である。この範囲の開孔面積とすることで、電解液の十分な浸透を確保しつつ、活物質の粒子2の脱落を効果的に防止することができる。また充放電の初期段階から充放電容量を高めることができる。活物質の粒子2の脱落を一層効果的に防止する観点から、前記の平均開孔面積は、活物質の粒子2の最大断面積の5~70%、特に10~40%であることが好ましい。

【0019】

第1の面1及び第2の面のうち、平均開孔面積が前記の範囲を満たす面を電子顕微鏡観察により平面視したときに、観察視野の面積に対する微細空隙5の開孔面積の総和の割合（この割合を開孔率という）は、好ましくは2~20%であり、更に好ましくは5~10%である。この理由は微細空隙5の開孔面積を前記の範囲内とすることと同様の理由である。更に同様の理由により、第1の面1及び第2の面のうち、平均開孔面積が前記の範囲を満たす面を電子顕微鏡観察により平面視したときに、どのような観察視野をとっても、100 μm ×100 μm の正方形の視野範囲内に1~20000個、特に100~2000個の微細空隙5が存在していることが好ましい（この値を分布率という）。

【0020】

第1の面1及び第2の面間に位置する活物質層3は、活物質の粒子2を含んでいる。本実施形態で用い得る活物質は、二次電池の正極又は負極として用いられるものを広く包含

する。その具体例は後述する。活物質層3は2つの表面層4によって被覆されているので、活物質が電極反応によって膨張及び/又は収縮することに起因して脱落することが効果的に防止される。活物質の粒子2は微細空隙5を通じて電解液と接することができるので、電極反応が妨げられることもない。

【0021】

活物質の粒子2はその最大粒径が好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $70\mu\text{m}$ 以下である。また粒子2の粒径を D_{50} 値で表すと $1\sim50\mu\text{m}$ 、特に $1\sim20\mu\text{m}$ であることが好ましい。最大粒径が $100\mu\text{m}$ 超であると、粒子2の脱落が起こりやすくなり、電極の寿命が短くなる場合がある。粒径の下限値に特に制限はなく小さいほど好ましい。粒子2の下限値は $0.01\mu\text{m}$ 程度である。本発明においては活物質の粒子2を小粒径化してもその酸化ないし腐食が起こりにくいので、酸化等の起こりやすい物質である水素吸蔵合金を活物質として用いた場合でもこれを小粒径化でき、その結果出力を高めることが容易となる。水素吸蔵合金を活物質として用いた従来の電極では、その粒径が $20\mu\text{m}$ 程度であったが、本発明においては例えば $5\mu\text{m}$ 程度までに小粒径化したものを用いることが可能である。粒子2の粒径は、マイクロトラック、電子顕微鏡観察によって測定される。

【0022】

電極全体に対する活物質の量が少なすぎると電池のエネルギー密度を十分に向上させることができ、逆に多すぎると活物質の脱落が起こりやすくなる傾向にある。これらを勘案すると、活物質の量は電極全体に対して好ましくは $10\sim90$ 重量%であり、更に好ましくは $20\sim80$ 重量%、一層好ましくは $40\sim80$ 重量%である。

【0023】

活物質層3の厚みは、電極全体に対する活物質の量の割合や活物質の粒径に応じて適宜調節することができ、本実施形態においては特に臨界的なものではない。概ね $1\sim200\mu\text{m}$ 、特に $10\sim100\mu\text{m}$ 程度である。活物質層3は、後述するように、活物質の粒子2を含む導電性スラリーを塗布することによって形成されることが好ましい。

【0024】

表面層4及び活物質層3を含む電極全体の厚みは、電極の強度やエネルギー密度を高めること考慮すると、 $1\sim500\mu\text{m}$ 、特に $1\sim250\mu\text{m}$ 、とりわけ $10\sim150\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0025】

活物質層3においては、第1の面1及び第2の面をそれぞれ含む各表面層4を構成する材料が活物質層3の厚み方向全域に亘って浸透していることが好ましい。そして浸透した該材料中に活物質の粒子2が存在していることが好ましい。つまり活物質の粒子2は電極10の表面に実質的に露出しておらず表面層4の内部に包埋されていることが好ましい。これによって、活物質層3と表面層4との密着性が強固なものとなり、活物質の脱落が一層防止される。また活物質層3中に浸透した前記材料を通じて表面層4と活物質との間に電子伝導性が確保されるので、電氣的に孤立した活物質が生成すること、特に活物質層3の深部に電氣的に孤立した活物質が生成することが効果的に防止され、集電機能が保たれる。その結果、電極としての機能低下が抑えられる。更に電極の長寿命化も図られる。このことから明らかなように、本実施形態の電極は、金属発泡体中に活物質粒子を担持させて、該発泡体の両面に電解めっきを施してなる従来の電極（例えば、先に述べた特許文献2及び3記載の電極）とはその構造が全く相違するものである。

【0026】

集電用表面層4を構成する材料は、活物質層3をその厚み方向に貫いており、両表面層4とつながっていることが好ましい。それによって2つの表面層4は前記材料を通じて電氣的に導通することになり、電極全体としての電子伝導性が一層高くなる。つまり本実施形態の電極10は、電極全体が一体として集電機能を有する。集電用表面層4を構成する材料が活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層どうしがつながっていることは、該材料を測定対象とした電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。集電用表

面層 4 を構成する材料を、活物質層中に浸透させるための好ましい方法は後述する。

【0027】

活物質層 3 における活物質の粒子 2 の間には、表面層 4 の構成材料で完全に満たされているのではなく、該粒子間に空隙 6 が存在していることが好ましい（この空隙は、集電用表面層 4 に形成された微細空隙 5 とは異なるものであることに留意すべきである）。この空隙 6 の存在によって、活物質が電極反応によって膨張及び／又は収縮することに起因する応力が緩和される。この観点から、活物質層 3 における空隙 6 の割合は 1～30 体積％程度、特に 3～9 体積％程度であることが好ましい。空隙 6 の割合は、電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。後述するように活物質層 3 は活物質の粒子 2 を含む導電性スラリーを塗布し乾燥させることによって形成されることから、活物質層 3 には自ずと空隙 6 が形成される。従って空隙 6 の割合を前記範囲にするためには、例えば活物質の粒子 2 の粒径、導電性スラリーの組成、スラリーの塗布条件を適切に選択すればよい。またスラリーを塗布乾燥して活物質層 3 を形成した後、適切な条件下でプレス加工して空隙 6 の割合を調整してもよい。

【0028】

活物質としては、電極 10 を正極として用いるか或いは負極として用いるかでその種類が異なる。正極として用いる場合には、活物質として水酸化ニッケルや水酸化コバルト等を用いることができる。負極として用いる場合には、各種水素吸蔵合金、カドミウム、酸化カドミウム等を用いることができる。

【0029】

繰り返し述べた通り、本実施形態の電極 10 によれば、活物質が電極反応によって膨張及び／又は収縮することに起因して脱落することが効果的に防止される。この観点から本実施形態の電極 10 は、充放電が繰り返し行われる二次電池用の電極として好適である。とりわけ、活物質の膨張収縮が顕著であるニッケル水素（Ni-MH）二次電池用の電極として好適である。特に、ニッケル水素二次電池用の負極として好適である。ニッケル水素二次電池用の負極には、水素の吸脱蔵に起因する膨張収縮が大きい水素吸蔵合金が活物質として用いられているからである。水素吸蔵合金を活物質として用いたニッケル水素二次電池用の負極は高出力、高耐久性、高信頼性であるため、特にハイブリッド電気自動車（HEV）やパワーツール用の電池用に好適に用いられる。

【0030】

水素吸蔵合金としては、ニッケル水素電池用の負極活物質として従来用いられているものと同様のものを用いることができる。例えば CaCu_5 型の結晶構造を有する AB_5 型合金、 $\text{ZrV}_{0.4}\text{Ni}_{1.5}$ に代表されるラーベス相構造を有する AB_2 型合金が挙げられる。また AB 型合金や Mg_2Ni 等の A_2B 型合金等も用いることができる。具体的には例えば LaNi_5 、 MmNi_5 （ Mm はミッシュメタルを表す）、及び MmNi_5 の Ni の一部を、 Al 、 Mn 、 Co 、 Ti 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Cr 、 B から選ばれ、少なくとも Al 、 Co および Mn を含む元素で置換した多元素系合金などが挙げられる。なかでも、一般式 $\text{MmNi}_a\text{Mn}_b\text{Al}_c\text{Co}_d$ （式中、 Mm はミッシュメタルを表し、 $4.0 \leq a \leq 4.7$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.65$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 < d \leq 0.35$ 、 $5.2 \leq a+b+c+d \leq 5.5$ である）で表される低 Co 水素吸蔵合金が好ましく用いられる。この合金においては、 CaCu_5 型結晶構造の結晶格子の a 軸長が 499 pm 以上であり、且つ c 軸長が 405 pm 以上であることが好ましい。

【0031】

次に本実施形態の電極の好ましい製造方法を、図 2 を参照しながら説明する。まず図 2 (a) に示すようにキャリア箔 11 を用意する。キャリア箔 11 の材質に特に制限はない。キャリア箔 11 は導電性であることが好ましい。この場合、導電性を有していれば、キャリア箔 11 は金属製でなくてもよい。しかし金属製のキャリア箔 11 を用いることで、電極 10 の製造後にキャリア箔 11 を溶解・製箔してリサイクルできるという利点がある。リサイクルの容易性を考慮すると、キャリア箔 11 の材質は、後述する電解めっきによって形成される表面層 4 の材質と同じであることが好ましい。キャリア箔 11 は、本実施

形態の電極 10 を製造するための支持体として用いられるものであることから、製造工程においてヨレ等が生じないような強度を有していることが好ましい。従ってキャリア箔 11 は、その厚みが $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0032】

キャリア箔 11 は例えば電解や圧延で製造することができる。圧延で製造することで、表面粗さの低いキャリア箔 11 を得ることができる。表面粗さの低いキャリア箔 11 を用いることによって、後述する剥離層 11a を形成しなくてもよくなるというメリットがある。一方キャリア箔 11 を電解によって製造することで、キャリア箔 11 の製造から電極 10 の製造までをインラインで行うことができる。インラインで行うことは、電極 10 の安定製造及び製造コストの低減の点から有利である。電解によってキャリア箔 11 を製造する場合には、回転ドラムを陰極として用い、銅やニッケルなどの金属イオンを含む電解浴中で電解を行いドラム周面に金属を析出させる。析出した金属をドラム周面から剥離することでキャリア箔 11 が得られる。

【0033】

キャリア箔 11 の表面粗さが低い場合には、キャリア箔 11 の表面上に直接活物質層 3 を形成することができる。また図 2 (a) に示すように、キャリア箔 11 の一面に剥離層 11a を形成し、その上に活物質層 3 を形成してもよい。剥離層 11a を形成することで、剥離を一層首尾良く行うことができる。また、キャリア箔 11 に防錆効果を付与できるという利点もある。剥離層 11a を形成するか否かにかかわらずキャリア箔 11 の表面粗さ R_a は $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、とりわけ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この程度の低表面粗さであれば、剥離を首尾良く行うことができ、また剥離層 11a を形成する場合には、厚みのムラのない剥離層 11a を形成することができる。尤も、剥離層 11a を形成する場合には、該剥離層 11a によってキャリア箔 11 の表面粗さが減殺されるので、キャリア箔 11a の表面粗さ R_a は前記の範囲よりも大きくても差し支えないこともある。

【0034】

剥離層 11a は、例えばクロムめっき、ニッケルめっき、鉛めっき、クロメート処理等によって形成される。また、特開平 11-317574 号公報の段落【0037】～【0038】に記載の窒素含有化合物や硫黄含有化合物、特開 2001-140090 号公報の段落【0020】～【0023】に記載の窒素含有化合物や硫黄含有化合物と銅微細粒との混合物などによって形成されてもよい。これらのうち、剥離性が良好な点から、クロムめっき、ニッケルめっき、鉛めっき又はクロメート処理によって剥離層 11a が形成されることが好ましい。この理由は、これらの処理等によって剥離層 11a の表面に酸化物あるいは酸塩の層が形成され、この層は、キャリア箔 11 と後述する電解めっき層との密着性を低下させ剥離性を向上させる機能を有するからである。剥離層 11a の厚みは $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ であることが、首尾良く剥離を行い得る点から好ましい。剥離層 11a が形成された後の該剥離層 11a の表面粗さ R_a は、キャリア箔 11 上に活物質層 3 を直接形成する場合と同様に、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 、とりわけ $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0035】

電解によって製造されるキャリア箔 11 は、その製造方法に起因してその一方の面が平滑な光沢面となっており、他方の面が凹凸のあるマット面となっている。つまり各面の表面粗さが互いに異なっている。光沢面は、電解におけるドラム周面に対向していた面であり、マット面は析出面である。本製造方法においてキャリア箔 11 に剥離層 11a を形成する場合、光沢面及びマット面のどちらに剥離層 11a を形成していてもよい。剥離性が良好であることを考慮すると、表面粗さの低い光沢面上に剥離層 11a を形成することが好ましい。マット面上に剥離層 11a を形成する場合には、例えば特開平 9-143785 号公報に記載の電解液添加剤を用い電解を行い製造された箔を用いたり、剥離層 11a の形成に先立ちマット面をエッチングすればよい。或いは圧延によってマット面の表面粗さを低下させればよい。

【0036】

次に図2(b)に示すように剥離層11a上に、活物質の粒子を含むスラリーを塗布して活物質層3を形成する。なお剥離層11aを形成しない場合にはキャリア箔11の表面に直接活物質層3を形成する。スラリーは、活物質の粒子、結着剤及び希釈溶媒などを含んでいる。これらの成分のうち、結着剤としてはスチレンブタジエンラバー(SBR)、ポリエチレン(PE)、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPDM)などが用いられる。希釈溶媒としては水、エタノールなどが用いられる。スラリー中における活物質の粒子の量は40~90重量%程度とすることが好ましい。結着剤の量は0.4~4重量%程度とすることが好ましい。また希釈溶媒の量は5~85重量%程度とすることが好ましい。

【0037】

剥離層11a上に活物質層3を形成する前に、剥離層11a上に電解めっきを施してもよい。これによって、後述する電解めっきに先立ち、集電用表面層4の極薄前駆体層を予め形成することができる。後述する電解めっきによっても集電用表面層を首尾良く形成することができるが、それに先立ち剥離層11a上に電解めっきを施して前記前駆体層を形成することで、最終的に得られる一对の集電用表面層の厚みをバランスよくすることができる。剥離層11a上に電解めっきを施して前記前駆体層を形成する条件は、後述する電解めっきの条件と同様にすることができる。この条件を採用することで、形成される前記前駆体層中に、先に述べた微細空隙を容易に形成することができる。

【0038】

剥離層11a上に前記スラリーを塗布した後、或いは剥離層11a上に予め形成された前記前駆体層上に前記スラリーを塗布した後、スラリーの塗膜が乾燥して活物質層3が形成されたら、該活物質層3が形成されたキャリア箔11を、金属材料を含むめっき浴中に浸漬して電解めっきを行う。めっき浴への浸漬によってめっき液が活物質層3内に浸入して、活物質層3と剥離層11aとの界面(或いは活物質層3と前記前駆体層との界面)にまで達し、その状態下に電解めっきが行われる。その結果、(a)活物質層3の内部、(b)活物質層3の外面側(即ちめっき液と接している面側)及び(c)活物質層3の内面側(即ち剥離層11aと対向している面側)において、金属材料が析出して、各表面層4が形成されると共に表面層4を構成する材料が活物質層3の厚み方向全域に亘って浸透して図1に示す構造の電極10が得られる(図2(c)参照)。

【0039】

電解めっきの条件としては、金属材料として例えば銅を用いる場合、硫酸銅系溶液を用いるときには、銅の濃度を30~100g/l、硫酸の濃度を50~200g/l、塩素の濃度を30ppm以下とし、液温を30~80℃、電流密度を1~100A/dm²とすればよい。ピロリン酸銅系溶液を用いる場合には、銅の濃度2~50g/l、ピロリン酸カリウムの濃度100~700g/lとし、液温を30~60℃、pHを8~12、電流密度を1~10A/dm²とすればよい。また、ニッケルを電解めっきする場合にはワット浴を用いることができる。ワット浴の組成は例えば硫酸ニッケルが150~350g/l、塩化ニッケルが20~70g/l、ホウ酸が10~50g/lである。ワット浴の浴温は30~80℃、電解時の電流密度は0.5~100A/dm²とすることができる。これらの電解条件を適宜調節することで、表面層4を構成する材料が活物質層3の厚み方向全域に亘って浸透して両表面層4が電気的に導通ようになる。更に、表面層4中に、先に述べた多数の微細空隙5が容易に形成される。

【0040】

電解めっきによって表面層4に微細空隙5を形成する方法は、後述するプレス加工による微細空隙の形成に比べて外力が加わらない方法なので、表面層4、ひいては電極10が損傷を受けることがないという利点がある。表面層4の形成の際に微細空隙5が形成されるメカニズムは以下の通りであると本発明者らは推測している。即ち、活物質層3は活物質の粒子2を含む層であることから、活物質層3の表面はミクロの凹凸形状となっている。つまりめっきが成長しやすい活性サイトとそうでないサイトとが混在した状態となっ

いる。このような状態の活物質層に電解めっきを行うと、めっきの成長にムラが生じ、表面層 4 の構成材料の粒子が多結晶状に成長していく。結晶の成長が進み、隣り合う結晶がぶつかるとその部分に空隙が形成される。このようにして形成された空隙が多数連なることによって微細空隙 5 が形成されると推測される。この方法によれば微細空隙 5 はその構造が極めて微細になる。

【0041】

電極 10 が形成された後に、これをプレス加工して表面層 4 に微細空隙 5 を生じさせてもよい。十分な電子伝導性を得る観点から、プレス加工による圧密化は、プレス加工後の活物質層 3 と表面層 4 との厚みの総和が、プレス加工前の 90% 以下、好ましくは 80% 以下となるように行うことが好ましい。プレス加工には、例えばロールプレス機を用いることができる。プレス加工後の活物質層 3 には、先に述べた通り 1~30 体積%の空隙 6 が存在していることが好ましい。この空隙 6 の存在によって、充電時に体積が膨張する場合に、その体積膨張に起因する応力が緩和される。このような空隙 6 はプレス加工の条件を前述のようにコントロールすればよい。この空隙 6 の値は、先に述べた通り電子顕微鏡マッピングによって求めることができる。

【0042】

本製造方法においては、電解めっきを行うに先立ち、活物質層 3 をプレス加工してもよい（このプレス加工を、先に述べたプレス加工と区別する意味で前プレス加工と呼ぶ）。前プレス加工を行うことで、活物質層 3 と表面層 4 との剥離が防止され、また電極 10 の表面に活物質の粒子 2 が露出することが防止される。その結果、活物質の粒子 2 の脱落に起因する電池のサイクル寿命の劣化を防ぐことができる。更に、前プレス加工を行うことで、表面層 4 を構成する材料の活物質 3 内への浸透の程度をコントロールできる。具体的には、プレスの程度が大きいと活物質の粒子 2 間の距離が短くなり、表面層 4 を構成する材料が活物質 3 内へ浸透しづらくなる。逆にプレスの程度が小さいと活物質の粒子 2 間の距離が長くなり、表面層 4 を構成する材料が活物質 3 内へ浸透しやすくなる。前プレス加工の条件としては、前プレス加工後の活物質層 3 の厚みが、前プレス加工前の活物質層 3 の厚みの 95% 以下、特に 90% 以下となるような条件であることが好ましい。

【0043】

最後に、図 2 (d) に示すように、剥離層 11a の部分において電極 10 をキャリア箔 11 から剥離分離する。なお、図 2 (d) では剥離層 11a がキャリア箔 11 側に残るように描かれているが、実際は剥離層 11a はその厚さや剥離処理剤の種類によってキャリア箔 11 側に残る場合もあれば、電極 10 側に残る場合もある。或いはこれら双方に残る場合もある。何れの場合であっても、剥離層 11a はその厚みが極めて薄いので、得られる電極の性能に何ら影響はない。

【0044】

本製造方法によれば、活物質層 3 の形成操作を 1 回行うだけで、電極の両面を電極反応に用い得る電極 10 が得られる。従来の電極においては、電極の両面を電極反応に用いるためには、集電用の厚膜導電体の両面にそれぞれ活物質層を形成する必要があった。つまり活物質層の形成操作を 2 回行う必要があった。従って、本製造方法によれば電極の製造効率が極めて向上する。

【0045】

また本製造方法によれば、電極 10 を電池に組み込むまではこれをキャリア箔 11 から剥離せず、組み込む直前においてキャリア箔 11 から剥離することで、薄くて皺になりやすい本実施形態の電極 10 を、ハンドリング性良く搬送することができるという利点もある。

【0046】

次に、本発明の別の実施形態について図 3 を参照しながら説明する。本実施形態については、図 1 に示す実施形態と異なる点についてのみ説明し、特に説明しない点については、図 1 に示す実施形態に関して詳述した説明が適宜適用される。また、図 3 において、図 1 と同じ部材に同じ符号を付してある。

【0047】

図3に示すように本実施形態の電極10'は、厚さ方向の中央部に、導電性箔7を備えている。導電性箔7の各面には活物質層3, 3がそれぞれ形成されている。更に各活物質層3, 3を被覆する集電用表面層4a, 4bがそれぞれ形成されている。導電性箔7は、例えば集電用表面層を構成する材料と同様の材料から構成されている。

【0048】

各活物質層3, 3においては、集電用表面層4a, 4bを構成する材料が各活物質層3, 3の厚み方向全域に亘ってそれぞれ浸透している。活物質の粒子2は電極の表面に露出しておらず各表面層4a, 4bの内部に包埋されている。各表面層4a, 4bを構成する材料は、各活物質層3, 3をその厚み方向に貫いており導電性箔7とつながっている。それによって各表面層4a, 4bは導電性箔7と電気的に導通することになり、電極全体としての電子伝導性が一層高くなる。つまり本実施形態の電極も図1に示す実施形態の電極と同様に、電極全体が一体として集電機能を有する。

【0049】

本実施形態における表面層4a, 4b及び活物質層3, 3の厚みは第1の実施形態と同様とすることができる。導電性箔7の厚みに関しては、電極全体の厚みを抑えてエネルギー密度を高める観点から、5~40 μm 、特に10~20 μm であることが好ましい。同様の観点から、電極全体の厚みは1~600 μm 、特に1~450 μm 、とりわけ10~250 μm であることが好ましい。

【0050】

本実施形態の電極の製造方法の概略を説明すると次の通りである。先ず導電性箔7の各面に活物質の粒子を含むスラリーを塗布して活物質層をそれぞれ形成する。導電性箔7は予め製造しておいてもよく、或いは本実施形態の電極の製造工程における一工程としてインラインで製造されてもよい。導電性箔7がインラインで製造される場合、電解析出によって製造されることが好ましい。スラリーの塗膜が乾燥して活物質層が形成された後、該活物質層が形成された導電性箔7を、金属材料を含むめっき浴中に浸漬し、その状態下に活物質層上に該金属材料による電解めっきを行い表面層4a, 4bを形成する。この方法を用いることで、表面層4a, 4bに多数の微細空隙を容易に形成することができる。また、表面層4a, 4bを構成する金属材料が活物質層の厚み方向全域に亘って浸透して、両表面層が導電性箔7と電気的に導通する。

【0051】

本発明は前記実施形態に制限されない。例えば図1に示す実施形態においては、集電用表面層を構成する材料が活物質層をその厚み方向に貫いて、両表面層が電気的に導通していたが、各表面層の集電性を十分に確保できる限度において、両表面層は電気的に導通していなくてもよい。

【実施例】

【0052】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0053】

〔実施例1〕

(1) 活物質粒子の調製

所定の合金組成 ($\text{MmNi}_{4.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.30}\text{Co}_{0.10}$) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合した。その混合物を坩堝に入れて高周波溶解炉に固定し、 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 以下まで真空状態にした。次いでアルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鑄型に流し込み、1430℃で鑄造を行い合金を得た。この合金を、アルゴンガス雰囲気中で1060℃、3~6時間の熱処理を行いインゴット上の水素吸蔵合金を得た。得られた水素吸蔵合金(インゴット)を粉碎し篩い分けして、 $-20 \mu\text{m}$ ($20 \mu\text{m}$ 以下)、 $20-53 \mu\text{m}$ 、 $53 \mu\text{m}$ 以上に分級した。

【0054】

(2) 活物質スラリーの調製

分級した水素吸蔵合金からなる活物質粒子のうち、 $20-53\mu\text{m}$ の粒子を用いて以下の組成のスラリーを調製した。

・活物質粒子	50%
・アセチレンブラック (粒径 $0.1\mu\text{m}$)	8%
・結着剤 (スチレンブタジエンラバー)	2%
・希釈溶媒 (エタノール)	40%

【0055】

(3) 剥離層の形成

厚さ $35\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a=0.1\mu\text{m}$ の電解銅箔をキャリア箔として用い、このキャリア箔をクロメート処理して、図2(a)に示すようにクロメート処理層からなる剥離層を形成した。剥離層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ であった。

【0056】

(4) 活物質層の形成

図2(b)に示すように剥離層上に活物質スラリーを塗工し乾燥させた後に、 0.5t/cm の線圧でロールプレス加工し圧密化させて活物質層を形成した。活物質層の厚さは $30\mu\text{m}$ であった。

【0057】

(5) 集電用表面層の形成

活物質層が形成されたキャリア箔を、以下の組成を有するめっき浴中に浸漬して電解めっきを行った。

・硫酸ニッケル	250g/l
・塩化ニッケル	45g/l
・ホウ酸	30g/l
・浴温	50°C

電流密度を 5A/dm^2 として 1180 秒の電解めっきを行った後、キャリア箔をめっき浴から引き上げ、図2(c)に示すような一対の集電用表面層を有する負極を得た。キャリア箔と接する側の集電用表面層の厚さは $1\mu\text{m}$ であり、キャリア箔と接しない側の集電用表面層の厚さは $14\mu\text{m}$ であった。

【0058】

(6) キャリア箔の剥離

作製した負極を、図2(d)に示すように、剥離層の部分においてキャリア箔から剥離した。これによって図1に示す構造の負極を得た。

【0059】

〔実施例2〕

実施例1における、「(1) 活物質粒子の調製」において分級した水素吸蔵合金からなる活物質粒子のうち、 $-20\mu\text{m}$ の粒子を用いる以外は実施例1と同様にして図1に示す構造の負極を得た。得られた負極の断面構造の電子顕微鏡写真を図4に示す。

【0060】

〔実施例3〕

めっき時間を 1180 秒から 413 秒に短縮した以外は実施例2と同様にして図1に示す構造の負極を得た。得られた負極の断面構造の電子顕微鏡写真を図5に示す。

【0061】

〔比較例1〕

厚さ $100\mu\text{m}$ のステンレス製のパンチングメタルの表側に、実施例1で用いたスラリーと同様のスラリーを塗工し乾燥させた後に、 0.5t/cm の線圧でロールプレス加工し圧密化させて厚さ $200\mu\text{m}$ の活物質層をそれぞれ形成した。このようにして負極を得た。

【0062】

〔性能評価〕

実施例及び比較例で得られた負極を用いて以下の通り水溶液系電解液二次電池を作製した。この電池について、以下の方法で、最大容量が得られたサイクルにおける体積あたり容量密度（以下、体積あたり最大容量密度という）、200サイクル時の容量維持率、出力特性を測定した。これらの結果を以下の表1に示す。

【0063】

〔水溶液系電解液二次電池の作製〕

対極として焼結式水酸化ニッケルを用い、また作用極として前記で得られた負極を用い、両極をセパレーターを介して対向させた。更に電解液として比重1.30のKOH水溶液を用いて水溶液系電解液二次電池を得た。

【0064】

〔体積あたり最大容量密度〕

最大容量が得られたサイクル数における、負極体積あたりの放電容量を求めた。単位は mAh/cm^3 である。なお体積あたり最大容量密度という場合、一般には活物質の体積又は活物質層の体積あたりの放電容量を表示する場合が多い。しかし本実施例では、本発明の集電体が厚膜集電体を用いなくてもよいことの優位性を明らかにするために、負極の体積あたりの放電容量を示した。

【0065】

〔200サイクル容量維持率〕

200サイクル容量維持率(%)は200サイクル目の放電容量を最大放電容量で除し、更に100を乗じて算出した。

【0066】

〔出力特性〕

21サイクル目の容量を測定後、 $0.2\text{C} \times 6$ 時間充電し、引き続き $0.2\text{C} \times 2.5$ 時間放電し、30分間静置した。その後、 2C 放電させたときの10秒後の電圧値を出力特性とした。比較例1の電極を負極として用いた電池の電圧値を100とし、他の電池の電圧値を相対表示した。この値が高い方が、出力特性が良好であることを意味する。

【0067】

〔表1〕

	体積あたり 最大容量密度 (mAh/cm^3)	200サイクル 容量維持率 (%)	出力 (比較例1を100 とした相対表示)
実施例1	2200	95	110
実施例2	2200	95	150
実施例3	2300	90	130
比較例1	1920	80	100

【0068】

表1に示す結果から明らかなように、各実施例の負極を備える二次電池は、比較例1の負極を備える電池に比較して、体積あたり最大容量密度、200サイクル容量維持率及び出力の何れもが高いことが判る。

〔図面の簡単な説明〕

【0069】

〔図1〕図1は、本発明の電極の一実施形態の要部を拡大して示す模式図である。

〔図2〕図2(a)～図2(d)は、図1に示す電極の製造方法の一例を示す工程図である。

〔図3〕図3は、本発明の電極の別の実施形態の要部を拡大して示す模式図である。

【図 4】 図 4 は、実施例 2 で得られた負極の断面の構造を示す電子顕微鏡写真である

。【図 5】 図 5 は、実施例 3 で得られた負極の断面の構造を示す電子顕微鏡写真である

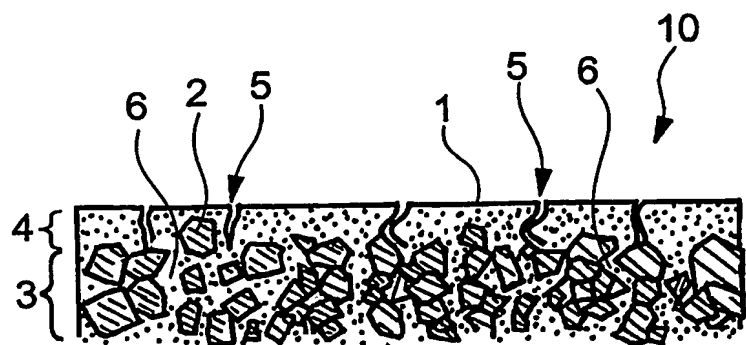
【符号の説明】

【 0 0 7 0 】

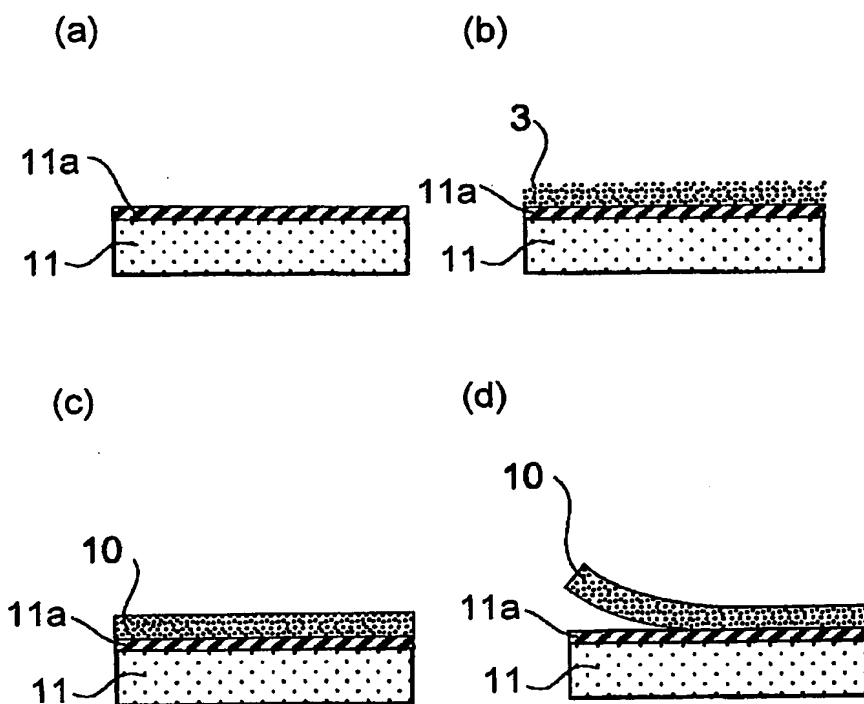
- 1 第 1 の面
- 2 活物質の粒子
- 3 活物質層
- 4 集電用表面層
- 5 微細空隙
- 6 空隙
- 7 導電性箔
- 1 0 電極
- 1 1 キャリア箔
- 1 1 a 剥離層

【書類名】 図面

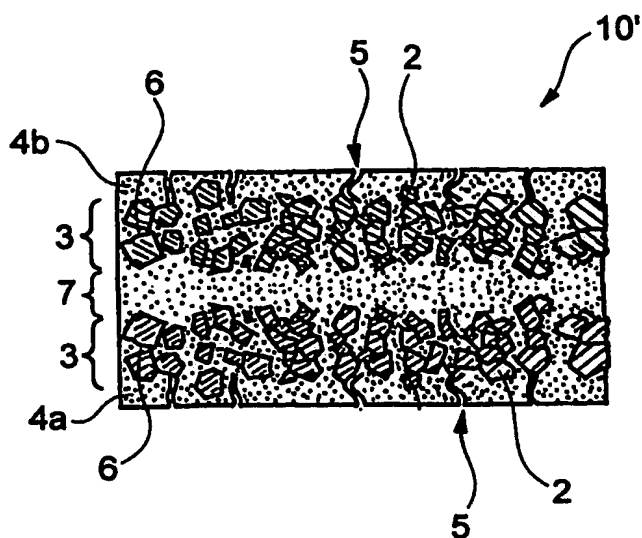
【図 1】



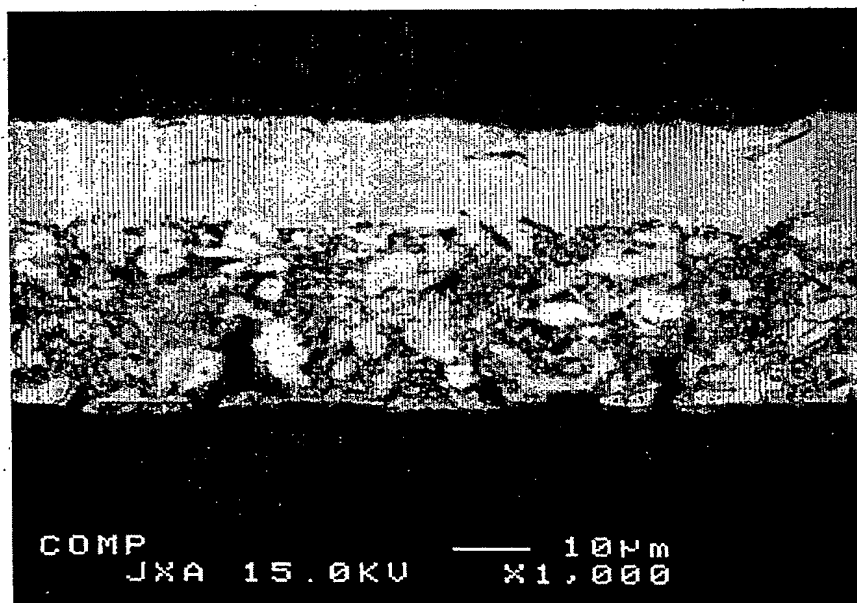
【図 2】



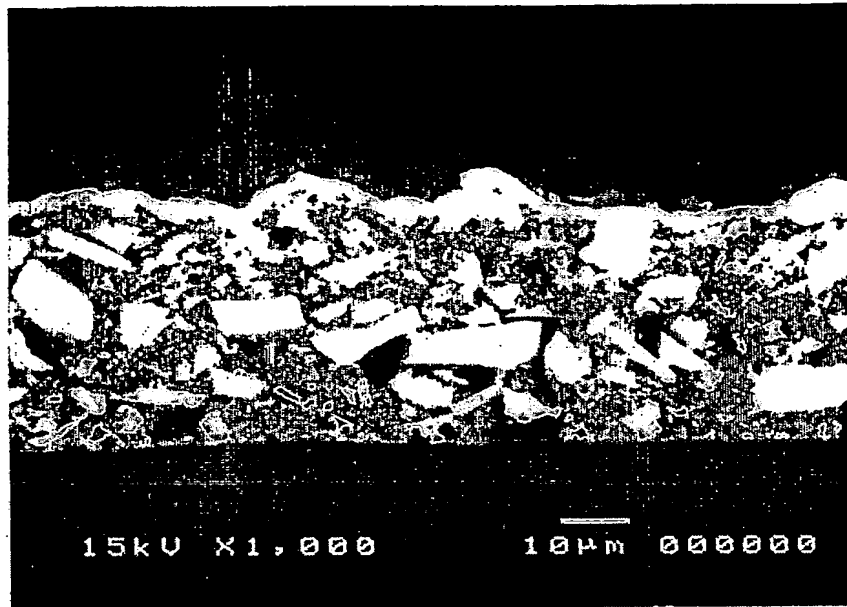
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 集電性が高く、また活物質の脱落が防止され、充放電を繰り返しても活物質の集電性が確保され、サイクル寿命が向上し、且つエネルギー密度の高い二次電池用電極を提供すること。

【解決手段】 本発明の電極は二次電池用の正極又は負極として用いられる。電極は、電解液と接し且つ導電性を有する表裏一對の面を含んでいる。前記面間に活物質の粒子を含む活物質層を備えている。更に、前記面において開孔し且つ前記活物質層と通ずる多数の微細空隙を有している。電極は、集電用の厚膜導電体を有していない。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 0 6 4 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 1 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 1 月 1 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区大崎 1 丁目 1 1 番 1 号

氏 名

三井金属鉱業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017352

International filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-406484
Filing date: 04 December 2003 (04.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse